

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-166714

(43)Date of publication of application : 14.06.1994

(51)Int.Cl.

C08F 8/32

(21)Application number : 05-198791

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 19.07.1993

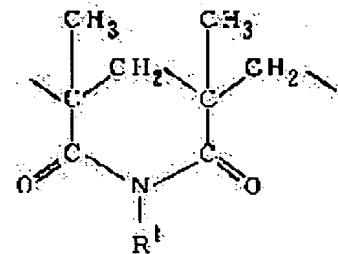
(72)Inventor : ANZAI HISAO
MAKINO HIDEAKI
SASAKI ISAO
NISHIDA KOJI
MORIMOTO MASARU

(54) PRODUCTION OF METHACRYLIC RESIN CONTAINING METHACRYLIMIDE UNIT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin maintaining transparency, heat discoloration resistance, strength and processability, having high heat resistance by dissolving a resin mainly comprising methyl methacrylate unit, having a low dimer content in a mixed solvent and reacting with an amine.

CONSTITUTION: A resin mainly comprising a methyl methacrylate unit as a main constituent unit, having \leq 1,000ppm dimer content is supplied from a pellet storage tank 8 to a resin dissolving tank 10, dissolved in a mixed solvent fed from a solvent storage tank 1, this solution is sent to an imidating tank 20, reacted with an imidating agent comprising an amine of the formula R_2NH_2 (R_1 is H, 1-20C aliphatic, alicyclic or aromatic hydrocarbon) fed from an imidating agent storage tank 18, the reaction product is sent through a discharge line 25, a pump 26 and a line 27 to a volatile substance separator 28. A volatile component is removed and the resulting substance is discharged from a polymer outlet 29 to give a methacrylic resin containing a methacrylimide unit of the formula.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.07.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2505970

[Date of registration] 02.04.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

02.04.2002

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-166714

(43)公開日 平成6年(1994)6月14日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 F 8/32

識別記号

MHL

庁内整理番号

7308-4 J

F I

技術表示箇所

(21)出願番号

特願平5-198791

(62)分割の表示

特願昭62-6256の分割

(22)出願日

昭和62年(1987)1月16日

審査請求 有 発明の数1(全12頁)

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72)発明者 安西 久雄

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内

(72)発明者 牧野 英頭

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内

(72)発明者 笹木 熱

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内

(74)代理人 弁理士 山下 穣平

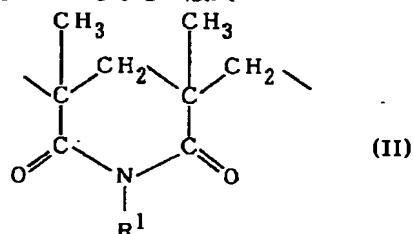
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メタクリルイミド単位含有メタクリル樹脂の製法

(57)【要約】

【目的】 メタクリル樹脂本来の優れた光学的性質、帶色性、機械的性質、耐候性及び成形加工性などを維持しつつ、耐熱性に優れたメタクリルイミド樹脂の製法を提供する。

【構成】 メタクリル酸メチル単位を主構成単位として含み、メタクリル酸メチル二量体の含有量が1,000 ppm以下である樹脂を、該樹脂に対する溶媒混合物中に溶解させた状態で一般式: R¹ NH₂ (式中、R¹ は水素原子又は炭素原子数1~20個の脂肪族、脂環族もしくは芳香族の炭化水素基である)で示されるアミンと反応させることからなる一般式



(式中、R¹ は上記で定義した通りである)で示される

メタクリルイミド単位含有メタクリル樹脂の製法。

【効果】 イミド化反応を容易に制御でき、かつ品質の優れたメタクリルイミド樹脂を工業的に有利に製造できる。また得られたメタクリルイミド樹脂は透明性、耐熱性及び耐加熱帶色性に優れている。

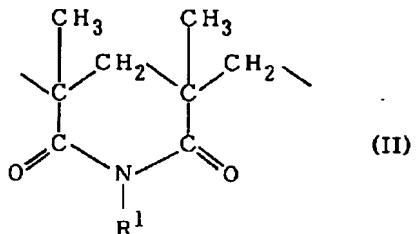
【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタクリル酸メチル単位を主構成単位として含み、メタクリル酸メチル二量体の含有量が1,000 ppm以下である樹脂を、該樹脂に対する溶媒混合物中に溶解させた状態で一般式(I)

【化1】 $R^1 \text{NH}_2$ (I)

(式中、 R^1 は水素原子又は炭素原子数1~20個の脂肪族、脂環族もしくは芳香族の炭化水素基である)で示されるアミンと反応させることを特徴とする一般式(I)

【化2】



(式中、 R^1 は上記で定義した通りである)で示されるメタクリルイミド単位含有メタクリル樹脂の製法。

【請求項2】 上記のメタクリル酸メチル二量体の含有量が250 ppm以下である請求項1記載のメタクリルイミド単位含有メタクリル樹脂の製法。

【請求項3】 上記の溶媒混合物がベンゼン、トルエン及びキシレンの少なくとも1種と脂肪族アルコールとの混合物である請求項1又は2記載のメタクリルイミド単位含有メタクリル樹脂の製法。

【請求項4】 上記のメタクリル酸メチル単位を主構成単位として含む樹脂5~80重量部と、ベンゼン、トルエン及びキシレンの少なくとも1種19~94重量部と、脂肪族アルコール1~76重量部とからなる混合物

(全量は100重量部)を上記のアミンと反応させる請求項1、2又は3記載のメタクリルイミド単位含有メタクリル樹脂の製法。

【請求項5】 脂肪族アルコールがメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール又はイソブチルアルコールである請求項3又は4記載のメタクリルイミド単位含有メタクリル樹脂の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はメタクリルイミド単位含有メタクリル樹脂の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステルを用いて構成される重合体(以下、メタクリル樹脂という)は、透明性のみならず機械的性質、耐候性等に優れているため、高性能プラスチック光伝送性繊維や装飾素材等として用いられ、この光伝送性繊維は近年では短距離光通信、光センサー等の分野で用途開発が進め

られている。しかし、メタクリル樹脂は、ポリメタクリル酸メチルの熱変形温度が100°C前後である様に耐熱性が十分でないため、用途開発が制約される分野もかなりあり、耐熱性向上に対する要求が強い。

【0003】 メタクリル樹脂の耐熱性を向上させる手段として、例えばメタクリル酸メチルからの重合体を第1級アミンと反応させる方法(米国特許第2,146,209号明細書、西独特許第1,077,872号明細書、同第1,242,369号明細書)が提案されている。

【0004】 また、メタクリル酸エステルからの重合体を水溶性アンモニウム塩またはN-アルキルアンモニウム塩と反応させる方法(米国特許第3,244,679号明細書)、メタクリル酸エステルを用いた重合体を水系で第1級アミンと反応させる方法(米国特許第3,284,425号明細書)等が提案されている。更にまた、押出機を使用してメタクリル酸エステルからの重合体とアンモニアまたは第1級アミンとを反応させる方法(米国特許第4,246,374号明細書)も提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上述の方法で得られるメタクリルイミド単位含有メタクリル樹脂(以下、メタクリルイミド樹脂と略記することがある。)は耐熱性は向上しているものの、透明性に劣ったり、メタクリル樹脂の分子量が実質的に低下したり、イミド化が不均一であったりするため、機械的性質、光学的性質、帶色性及び成形加工性等に劣り、実用に供し得ないのが現状である。特に高度な透明性が要求される分野においては実用に供し得るメタクリルイミド樹脂を得ることはできなかった。

【0006】 例えば、米国特許第2,146,209号明細書に記載の方法では、イミド化反応において単一の溶媒が使用されているか、または溶媒が使用されていない。そのため、この方法によれば、耐熱性の向上したメタクリルイミド樹脂は得られるが、透明性及び帶色性(耐熱着色性)の優れたメタクリルイミド樹脂は得られなかった。

【0007】 米国特許第4,246,374号明細書には、押出機中で、溶融メタクリル樹脂をガス状の低分子イミド化剤、例えばアンモニア、メチルアミン等によってイミド化することが示されている。しかし、この方法では溶融高粘度系に低粘度の、つまりガス状のイミド化剤を加えることになり、イミド化は不均一となる。また、押出機を使用するのでイミド化に使われる時間が不足し、さらにメタクリル樹脂の分子量が低下するという問題もある。イミド化が不均一で、イミド化時間が不足すれば透明性及び帶色性の優れたメタクリルイミド樹脂は得られない。

【0008】 本発明の目的は、メタクリル樹脂本来の優

れた光学的性質、帶色性、機械的性質、耐候性及び成形加工性などを維持しつつ、耐熱性に優れたメタクリルイミド樹脂の製法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、メタクリル酸メチル単位を主構成単位として含み、メタクリル酸メチル二量体の含有量が1,000 ppm以下である樹脂を、該樹脂に対する溶媒混合物中に溶解させた状態で一般式(I)

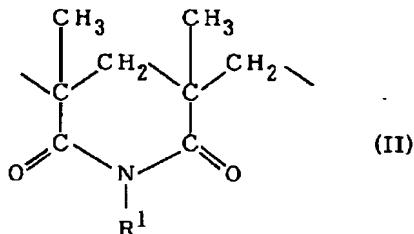
【0010】

【化3】 $R^1 \text{NH}_2$ (I)

(式中、 R^1 は水素原子又は炭素原子数1~20個の脂肪族、脂環族もしくは芳香族の炭化水素基である)で示されるアミンと反応させることを特徴とする一般式(I)

【0011】

【化4】



(式中、 R^1 は上記で定義した通りである)で示されるメタクリルイミド単位含有メタクリル樹脂の製法に関するものである。

【0012】本発明において、メタクリルイミド単位含有メタクリル樹脂とは、メタクリル樹脂の高分子主鎖中にメタクリルイミドセグメントが導入されている重合体をいう。

【0013】本発明の製法で得られるメタクリルイミド樹脂は、加熱樹脂の溶液での黄色度(YIs)が3以下、好ましくは0.1~1であり、成形板での黄色度(YIp)が2.7以下、好ましくは0.2~1.5であり、全光線透過率が89~95%、好ましくは90~92%である。又、ジメチルホルムアミド中、25°Cで測定した固有粘度は約0.01 dl/gから3.0 dl/gの範囲内である。

【0014】本発明でいうメタクリル酸メチル二量体は、メタクリル酸メチル単量体2分子から生成する化合物であり、メタクリル酸メチル単位を主構成単位とする重合体を製造する際に副生する。このメタクリル酸メチル二量体の含有量が1000 ppm以下、好ましくは250 ppm以下であるメタクリル樹脂と前記の一般式(I)で示されるアミンとを前記の溶媒混合物中で特定の条件下で反応させることによって得られるメタクリルイミド単位含有メタクリル樹脂は、透明性、とりわけ加熱帶色の点で優れている。

【0015】メタクリル樹脂からメタクリルイミド単位

含有樹脂を製造する際には、一般に得られる樹脂の耐熱性の向上の点からも、イミド化率が45%以上であることが好ましく、生産性をも考慮すると、上記一般式(I)で示されるメタクリルイミド単位を45~98.5重量%含むことが非常に望ましい。しかし、従来技術の方法においては、メタクリルイミド単位含有率、即ちイミド化率が45%を超えるような樹脂では、加熱樹脂の溶液での黄色度(YIs)及び成形板での黄色度(YIp)の値が前記した範囲内に入る樹脂は得られなかった。

【0016】メタクリル酸メチル単位を主構成単位として含む重合体中にメタクリル酸メチルの二量体が1,000 ppmを超えて含まれる場合には、この二量体が後述する反応工程でアミンと反応して低分子量のアミドからなる着色物質を形成し、この着色物質は揮発性物質を分離する工程でメタクリルイミド樹脂から分離することが極めて困難である。従って、本発明の目的とする透明性が高く、着色の少ないメタクリルイミド樹脂を製造するためには、アミンと反応する前のメタクリル樹脂中のメタクリル酸メチル二量体の含量を極力低下させることが大切である。

【0017】本発明のメタクリルイミド樹脂の製法においては、例えば上記したメタクリル樹脂5~80重量部を芳香族炭化水素19~94重量部と脂肪族アルコール1~76重量部とからなる溶媒混合物中に溶解させた状態(メタクリル樹脂と溶媒混合物との合計は100重量部)で100°C以上350°C未満の温度で前記アミン(1種でもよいし、それ以上でもよい)を添加して攪拌混合する。その後、得られた反応生成物から揮発性物質を分離する。溶媒混合物を使用しない場合には特に前述したような黄色度の低いメタクリルイミド樹脂は得られない。

【0018】本発明において用いられるメタクリル樹脂は、一般に固有粘度が0.01~3.0 dl/g(25°C、ジメチルホルムアミド中で測定)であるメタクリル酸メチル単独重合体、またはメタクリル酸メチルとアクリル酸エチル、他のメタクリル酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン等の共重合可能な他の単量体との共重合体をいう。この場合、これらの共重合可能な他の単量体の使用量はメタクリル酸メチルとの単量体混合物の75重量%以下であることが好ましい。

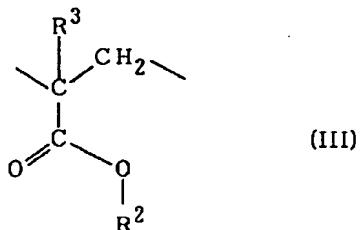
アクリル酸エチルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、またメタクリル酸エチルとしては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル等を用いることが可能である。これらの単量体は2種以上を併用してもよい。

【0019】本発明において用いられるメタクリル樹脂において、メタクリル酸メチルの他に上記のような共重合可能な他の単量体を用いている場合には、得られるメ

タクリリイミド樹脂は通常前記した一般式(II)で示されるメタクリリイミド単位の他に、一般式(III)

【0020】

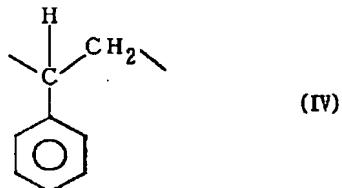
【化5】



(式中、R²は水素原子、炭素原子数1～4個のアルキル基、ベンジル基又はシクロヘキシル基であり、R³は水素原子又はメチル基である)で示されるアクリル酸、メタクリル酸、又はそれらのエステル単位及び/又は一般式(IV)

【0021】

【化6】



で示される芳香族ビニル単量体単位を含み、それらの量については一般式(III)と一般式(IV)の何れか一方又は両方を合わせた量で90重量%以下であることが好ましい。

【0022】本発明のメタクリリイミド樹脂の製法においては、前述した反応工程の後に揮発性物質の分離工程を伴う。反応工程はメタクリル樹脂と前記一般式(I)で示されるアミンとを特定の条件で反応させることによってメタクリル樹脂の側鎖間に縮合反応を起させる工程である。揮発性物質分離工程は、反応工程で生成したイミド化されたメタクリル樹脂を含む反応生成物から、溶媒混合物を主成分とする揮発性物質を分離する工程である。反応工程ではメタクリル樹脂が上記溶媒混合物に溶解されている溶液中に前記一般式(I)で示されるアミンを溶解させて反応させる。

【0023】溶媒としては、高分子側鎖間縮合反応であるイミド化反応を阻害せずに、また部分イミド化反応の場合、メタクリル酸メチルまたはメタクリル酸エステルセグメント部に変化を与えないものであることが必要である。

【0024】このような溶媒としては、アルコール、特にメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソブロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の脂肪族アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のケト

ン、エーテル系化合物等の少なくとも2種を混合したものが挙げられるが、その中で、ベンゼン、トルエンまたはキシレンとメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソブロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール等との混合物が好ましい。

【0025】優れた透明性を有するメタクリリイミド樹脂を得るためにはこれらの溶媒を多孔質膜によって濾過精製して用いることが好ましい。

【0026】溶媒混合物の量は少ない方が生産面から好ましいが、あまり少ないと前記の溶媒混合物の効果が低下するので、重合体濃度にして5～80重量%、好ましくは20～80重量%となる範囲がよい。

【0027】透明性に優れ、黄色度(YIs、YIp)が低いメタクリリイミド樹脂を得るには、前記原料メタクリル樹脂及び一般式(I)で示されるアミン、さらには生成メタクリリイミド樹脂を溶解する溶媒の存在下で前記イミド化反応を行なう必要がある。不溶解状態もしくは溶媒が存在しない状態で、前記イミド化反応を行なうと、原料メタクリル樹脂の一部分がイミド化し、他の残りの部分はイミド化されない状態、即ち原料メタクリル樹脂とメタクリリイミド樹脂の混合物として得られ、透明性に優れた樹脂を得ることが出来ない。

【0028】また、原料メタクリル樹脂だけを溶解し易い溶媒、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類だけを使用した場合、生成物であるメタクリリイミド樹脂が溶解せず、高いイミド化率を有するメタクリリイミド樹脂を均一に得ることが出来ない。また原料メタクリル樹脂に対し貧溶媒であるメタノール、または芳香族炭化水素類程には良溶媒と言えない脂肪族アルコールだけを溶媒とした場合、均一状態でイミド化反応が進行しないばかりか、イミド化反応が完結しないので黄色度の高い、着色したメタクリリイミド樹脂が生成する。

【0029】一方、前記した少なくとも二種類の溶媒を混合した溶媒混合物を使用すると前記問題点が解消され、目的とする透明性、帶色性に優れたメタクリリイミド樹脂を得ることが可能となる。

【0030】本発明の製法で使用される前記一般式(I)で示されるアミンの内、R¹が脂肪族炭化水素基であるアミンとしては例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン等が挙げられるが、1,3-ジメチル尿素、1,3-ジエチル尿素、1,3-ジブロピル尿素の如き加熱によりこれらのアミンを発生する化合物類、アンモニア及び尿素等を用いることもできる。

【0031】またR¹が芳香族炭化水素基であるアミンとしては、アニリン、トルイジン、トリクロロアニリン等が挙げられる。R¹が脂環式炭化水素基であるアミンとしては、シクロヘキシルアミン等が挙げられる。

【0032】これらの化合物の使用量は前記一般式(I)

I) で示されるメタクリルイミド単位が少なくとも10重量%含有される様な割合にするが、例えばメタクリル樹脂のメタクリル酸メチルモノマーエニット1モルに対して0.05~2.0モルの範囲で用いることができる。

【0033】反応器中のメタクリル樹脂とアミンとの反応は100°C以上、350°C以下、好ましくは150°C以上、300°C以下で行うことができる。反応温度が100°C未満ではイミド化反応が遅く、また350°Cを超えると原料メタクリル樹脂の分解反応が併発する。反応時間は特に限定されず、生産性の面からは短い方が好ましいが、30分~5時間が良好である。反応圧力は使用するアミンの種類、反応温度、イミド化率に応じて決定される。

【0034】本発明のメタクリルイミド樹脂の製法で用いられる反応装置は、本発明の目的を阻害しないものであればどのようなものでもよいが、イミド化を均一に行い、かつ均一なメタクリルイミド単位含有重合体を得るためにには供給口、取り出し口及び攪拌装置を備えた槽型反応装置で反応器内全体に混合機能をもつものが好ましい。

【0035】揮発性物質の分離工程では、メタクリル樹脂とイミド化剤との反応生成物から揮発性物質の大部分を分離除去する。得られたメタクリルイミド樹脂中の残存揮発性物質の含有量は最終的には1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下とする。揮発性物質の除去は、一般的のペント押出機、デボライザー等を使用して行うか、あるいは他の方法、例えば反応生成物を溶媒で稀釈し、多量の非可溶性媒体中で沈澱濾過させて乾燥する方法等を用いて行うことができる。

【0036】本発明の製法においては、原料であるメタクリル樹脂の高温反応下でのラジカル解重合による分子量の低下を防止するために少量の抗酸化剤の添加が好ましい。ここでいう抗酸化剤とは、亜リン酸トリクレジル、亜リン酸クレジルフェニル、亜リン酸トリオクチル、亜リン酸トリプトキシエチル等の亜リン酸エステル系のホスファイト系抗酸化剤、ハイドロキノン、クレゾール、フェノール誘導体のヒンダードフェノール系抗酸化剤、ナフチルアミン、フェニレンジアミン、ハイドロキノリン誘導体のアミン系抗酸化剤、及びアルキルメルカプタン、ジアルキルスルフィド誘導体等を具体例として挙げることができる。

【0037】さらに製品の性能上の要求から可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、着色剤、顔料等の他の添加物も添加して使用することができる。

【0038】次に本発明のメタクリルイミド樹脂の製法に使用される代表的な装置を図1を参考しながら説明する：不活性の溶媒混合物は溶媒貯槽1からライン2通り、ポンプ3によって溶媒供給槽4に送られ、必要に応じて添加される抗酸化剤は抗酸化剤貯槽5からライン6を経て溶媒供給槽4に供給されて溶解され、樹脂溶解槽

10に送られる。一方樹脂はペレット貯槽8からライン9を経て樹脂溶解槽10に供給される。樹脂溶解槽10は攪拌機11及びジャケット12を備え、ジャケット中には、熱媒体が開孔13及び14を通じて流通する。樹脂溶解槽10中の溶解樹脂は排出ライン15、ポンプ16、ライン17を経て、反応槽20に送られ、イミド化剤貯槽18よりライン19を経て供給されたイミド化剤と反応槽20中で反応させられる。反応槽20はスパイラルリボン型攪拌機21及びジャケット22を備え、ジャケット中には、熱媒体が開孔23及び24を通じて流通する。反応槽20中の反応生成物は排出ライン25、ポンプ26、ライン27を経て揮発性物質分離機28に送られ、ここで揮発分が除去され、ポリマー排出口29から排出される。揮発性物質分離機28はスクリュー30、ペント31、加熱のための手段32を備えている。

【0039】

【実施例】以下、参考例及び実施例により本発明をさらに詳しく説明する。下記の記載において使用される部及び%は、全光線透過率を除き、特にことわらない限り重量部及び重量%である。なお、図1の装置系は次の仕様を有するものである：

樹脂溶解槽 500リットル

反応槽 40リットル

揮発性物質分離装置

一軸スクリューベント型押出機

スクリュー：30mmΦ×720mm長

ペント長：60mm

実施例において原料重合体や生成樹脂等の特性測定法は次の方法によった。

30 (1) 赤外線吸収スペクトルは赤外線分光光度計（（株）日立製作所製 285型）を用い、KBrディスク法によって測定した：

(2) 重合体の固有粘度は、デロービショップ（Deere & Company - Bischoff）粘度計によって試料ポリマー濃度0.5重量%のジメチルホルムアミド溶液の流动時間（t_s）とジメチルホルムアミドの流动時間（t₀）とを温度25±0.1°Cで測定し、t_s/t₀値からポリマーの相対粘度η_{rel}を求め、かかる後、次式より算出した：

40 固有粘度 = (ln η_{rel} / C)C → 0
(式中、Cは溶媒100mlあたりのポリマーのグラム数を表す。)

(3) 熱変形温度はASTM D648に基づいて測定した。

(4) 重合体のメルトイントインデックスは、ASTM D1238 (230°C、荷重3.8kgでの10分間のグラム数) を用いて求めた。

(5) 重合体のイミド化率(%)の測定は、元素分析値(測定機CNHコーダー(MT-3)、柳本製作所製)での窒素含量及びプロトンNMR JNM-FX-10

0 (JEOL) スペクトロメーター 100 MHz により測定し、イミド環単位とメタクリル樹脂を構成する単量体単位との合計量に対するイミド環単位の割合を%で表示した(表中ではモル%の表示になっている)。

(6) 透明性は、得られた樹脂を厚さ 2 mm になるように加熱加圧成形した後、ASTM D-1003-61 に従って測定した。

*

$$100 (1.28X-1.06Z)$$

$$YIs = \frac{100 (1.28X-1.06Z)}{Y}$$

X, Y, Z: 標準光における試験用試料または試験片の三刺激値

また(6)で得られた成形板を使用して上記方法と同じ方法で 150 °C、15 日間加熱保持した後、成形板の加熱による着色を目視評価した:

ほとんど変化なし	○
わずかに黄帯色	△
黄帯色	×

* (7) 加熱樹脂の溶液での黄色度(YIs) は JIS-K-7103 に従って測定した。即ち、得られたメタクリルイミド樹脂のペレットを空気雰囲気下 150 °C で 15 日間加熱保持した後、15 重量% 塩化メチレン溶液にして上記方法により透過光で測定した黄色度(YIs) で表示し、加熱黄色度とした。YIs は次式により算出した:

$$100 (1.28X-1.06Z)$$

$$YIp = \frac{100 (1.28X-1.06Z)}{Y}$$

X, Y, Z: 標準光における試験用試料または試験片の三刺激値

(9) メタクリル酸メチル二量体の測定方法

メタクリル酸メチルを主成分とするメタクリル樹脂をアセトン溶媒に溶解してガスクロマトグラフィー法により測定した。測定カラム温度は 150 °C とした。

【0040】参考例

メタクリル酸メチル二量体含有メタクリル樹脂の調製法: 各種メタクリル酸メチル重合体を製造するのに使用される代表的な装置を図 2 を参照しながら説明する。

【0041】メタクリル酸メチル単量体 100 部、重合開始剤としてジ-tert-ブチルペルオキシド 0.017 部、ドデシルメルカプタン 0.25 部、場合によっては非重合性溶媒(例えばトルエン) 0 部~50 部からなる混合物を貯槽 40 に仕込みライン 41 を通してポンブ 42 より 3 kg/時間(単量体分表示) の流量で重合反応槽 43 に供給した。このとき必要に応じて抗酸化剤等の添加剤は、添加剤貯槽 44 からライン 45 を経て反応槽 43 に供給された。反応槽 43 には、スパイラルリボン型攪拌機 46 及びジャケット 47 を備え、ジャケット中には、熱媒体が開孔 48 及び 49 を経て流通した。

この反応槽は内容積 25 リットルのもので重合反応温度 60 °C~190 °C の領域で可変であった。このときの重合転化率は 40%~70% の範囲で可変であった。重合反応槽 43 で生成したメタクリル酸メチル重合体シラップは、ライン 50、ポンプ 51、ライン 52 を通過し、シラップ加熱器 53 を経て 200~240 °C に加熱された。その後該シラップはライン 54 を経て揮発性物質分離機 55 に送られ、ここで揮発性物質、例えば未反応メ

* (7) 加熱樹脂の溶液での黄色度(YIs) は JIS-K-7103 に従って測定した。即ち、得られたメタクリルイミド樹脂のペレットを空気雰囲気下 150 °C で 15 日間加熱保持した後、15 重量% 塩化メチレン溶液にして上記方法により透過光で測定した黄色度(YIs) で表示し、加熱黄色度とした。YIs は次式により算出した:

$$100 (1.28X-1.06Z)$$

Y

* (8) 成形板での黄色度(YIp) は、得られた重合体ペレットを 5 オンスの射出成形機(名機製作所(株)、SAV-30) で 2 mm 厚、80 × 80 mm に平板成形した後、平板の透過光で測定した:

成形条件 シリンダー温度 290 °C

成形サイクル 60 秒

YIp は次式により算出した:

$$100 (1.28X-1.06Z)$$

Y

タクリル酸メチルモノマー、場合によっては非重合性溶媒例えばトルエン等やメタクリル酸メチル二量体を、ペント部温度 190~250 °C、減圧度 3~500 mmHg の範囲の条件で部分的に脱気除去した。ここで言うメタクリル酸メチル二量体は重合反応槽 43 またはシラップ加熱器 53 等で副反応として生成するものである。生成したメタクリル酸メチル重合体はポリマー排出口 59 よりストランド状で得られ、例えば切断機等でペレット状に

30 加工される。揮発性物質分離機 55 は、スクリュウ 56、ペント 57、加熱のための手段 58 を備えている。

【0042】ここで揮発性物質分離装置は次の仕様のものである:

一軸スクリュウペント型押出機

スクリュウ: 30 mm φ、720 mm 長

ペント長: 60 mm

このようにして得られるメタクリル樹脂中には、メタクリル酸メチル二量体が含まれているが、この量は、重合条件(例えば溶媒使用量、重合温度、反応転化率等) 及びシラップ加熱温度さらに揮発性物質分離能などで可変な値となる。以下実施例、比較例でのメタクリル酸メチル二量体の含有量は分析値を使用する。

【0043】実施例 1

十分に乾燥したメタクリル酸メチル重合体(メタクリル酸メチル二量体 30 ppm、固有粘度 0.51 dl/g) 100 部を、脱水乾燥した後 0.1 μm フルオロボア(住友電気工業(株)製)により濾過精製したトルエン 90 部、脱水乾燥した後 0.1 μm フルオロボアにより濾過精製したメタノール 10 部と共に 500 リットルの溶解槽に入れ、200 °C で攪拌下に重合体を溶解させた。

【0044】次いでこの溶液を5kg/時間(樹脂分表示)の供給速度で反応槽に連続的に供給し、攪拌回転数を90rpmとして十分混合させながら槽内温度を230°Cに調節した。その後、乾燥メチルアミンを0.1μmフルオロポアで濾過精製して20モル/時間の速度で反応槽内に連続的に供給し内圧を45kg/cm²(ゲージ圧)にした。反応槽内の温度は反応中230°Cに維持し、平均滞留時間を4.5時間とした。この反応槽から取り出された反応生成物をポンプにより20リットルの熟成槽(図1には示されていない)に入れ、平均滞留時間2.0時間、熟成槽内温度を230°Cとして十分な攪拌下に熟成させた。熟成反応物をベント押出機に連続的に供給して揮発性物質を分離した。ベント押出機の温度はベント部230°C、押出部230°C、ベント部真空度9mmHg abs'にした。

【0045】ダイスから押出したストランドを水冷した後、切断して良好な透明性を有するペレット状の樹脂組成物を得た。

【0046】一方、ベント部より排出したトルエン、メタノール及び未反応のアミンは冷却して回収した。このようにして得られた樹脂組成物の赤外吸収スペクトルを測定したところ、波数1720cm⁻¹、1663cm⁻¹及び750cm⁻¹にメチルメタクリルイミド重合体特有の吸収がみられた。

【0047】また核磁気共鳴スペクトルではこの構造を示すシグナルが示された。元素分析においても、8.3%の窒素含有量(イミド化量100%)を示し、ほぼ完全にN-メチルメタクリルイミド重合体であることが確認された。また、得られた樹脂について物性を評価したところ、次の様な特性を示した:

固有粘度 0.48

メルトイインデックス 1.5
 熱変形温度 175°C
 屈折率 $n_{\text{D}}(25^{\circ}\text{C})$ 1.530
 (アッペ式屈折計で測定) 得られたペレット状の樹脂を使用して、5オンスの射出成形機(名機製作所(株)SAV-30)で2mm厚、80×80mm平板を成形して透明性を測定した:
 全光線透過率 91%
 平行光線透過率 90%
 曇価 1.0%
 得られたペレット状樹脂を使用して150°Cで15日間、空気雰囲気下で加熱した後に黄色度(YI_s)を測定した。なお下記の初期値YIは得られたペレット状樹脂を加熱せずに15重量%塩化メチレン溶液にして同様に測定した時の値である:
 初期値 YI = 0.15
 加熱後 YI_s = 0.4
 成形板の YI_p = 0.6
 成形板加熱着色度 ○
 20 上記測定によって、本実施例のメタクリルイミド樹脂は良好な透明性を有し、加熱経時変化も少ないものであることが理解される。
 【0048】実施例2～23
 表1及び表2に示すようなメタクリル樹脂及びアミンを用いて実施例1と同じ方法により種々のメタクリルイミド樹脂を製造した。
 【0049】反応槽内圧は20～80kg/cm²ゲージ圧とした。表1及び表2に反応条件と得られた樹脂の特性の評価結果を示す。
 30 【0050】
 【表1】

実施例 番号	メタクリル樹脂	混合溶媒		樹脂溶液	イミド化剤	透明性 (全光線 透過率) (%)	加熱貯蔵度 YIs	成形板 黄色度 YIp	熱変形 温度 (℃)	イミ ド化 率 (%)
		メタクリ ル酸メチ ル二量体 量 (ppm)	(重量比) (90/10)							
2	MMA重合体	*1	5.0	MMA/t-BBA (90/10)	3.0 2.7	樹脂分散示 メチル アミン	2.0	91 ○	0.7 1.0	177 177
3	MMA-MAA共重合体	*2	9.50	"	2.0	"	"	90 ○	2.7 2.6	175 175
4	MMA-MA共重合体	*3	6.00	"	2.0	"	"	91 ○	1.9 2.0	173 173
5	MMA-AA共重合体	*4	3.50	"	3.0	"	"	91 ○	0.8 1.7	175 175
6	MMA-BA共重合体	*5	7.50	"	3.0	"	"	90 ○	2.3 2.5	159 159
7	MMA-BMA-MAA共重合体	*6	2.50	"	2.0	"	"	91 ○	1.0 1.5	160 160
8	MMA-t-BA-t-BMA共重合体*7	3.70	"	3.0	"	"	"	91 ○	1.2 1.7	163 163
9	MMA-t-BA共重合体	*8	1.30	"	3.0	"	"	91 ○	1.0 1.3	159 159
10	MMA-CHMA共重合体	*9	7.0	"	3.0	"	"	90 ○	0.6 1.2	173 173

〔0051〕

〔表2〕

実施例 番号	メタクリル樹脂 MMA重合体	メタクリル酸メチル二量体 量(ppm)	混合溶媒 (重量比) MMA/ソルベント (90/10)	樹脂溶渡 濃度 (%)	供給速度 (kg/hr)	種類 供給速度 (ml/hr)	イミド化剤 メチルアミン	透明性 (全光線 透過率) (%)	YIs	YIp	成形板 黄色度 YIp (%)	イミド化率 (%)
1.1		3.0		5.0	樹脂分表示 2.0	0.15	9.2	0.4	○	0.8	115	12
1.2	〃	〃	〃	〃	〃	1.0	9.2	0.3	○	0.8	135	45
1.3	〃	〃	〃	〃	〃	5.0	9.1	0.5	○	0.8	155	65
1.4	〃	〃	〃	〃	〃	10	9.1	0.5	○	0.8	165	75
1.5	〃	〃	〃	〃	〃	25	9.1	0.5	○	0.9	179	98
1.6	〃	〃	〃	〃	〃	30	9.1	0.4	○	1.0	187	100
1.7	〃	〃	〃	〃	〃	7.7E-7	0.15	9.1	0.3	○	0.9	121
1.8	〃	〃	〃	〃	〃	1.0	9.2	0.3	○	0.9	135	25
1.9	〃	〃	〃	〃	〃	5.0	9.1	0.4	○	1.0	197	75
2.0	〃	〃	〃	〃	〃	10	9.1	0.4	○	1.1	215	88
2.1	〃	〃	〃	〃	〃	25	9.0	0.5	○	1.1	215	90
2.2	〃	〃	〃	〃	〃	30	9.0	0.5	○	1.1	225	92
2.3	〃	〃	〃	〃	〃	20	9.1	0.5	○	1.1	217	90

*1 メタクリル酸メチル重合体 (固有粘度=0.56)
 *2 メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体 (重量比=95/5、固有粘度=0.7)
 *3 メタクリル酸メチル-アクリル酸メチル共重合体 (重量比=95/5、固有粘度=0.35)
 *4 メタクリル酸メチル-アクリル酸共重合体 (重量比=95/5、固有粘度=0.6)
 *5 メタクリル酸メチル-アクリル酸ブチル共重合体 (重量比=90/10、固有粘度=1.0)

*6 メタクリル酸メチル-メタクリル酸ブチル-メタクリル酸共重合体 (重量比=90/5/5、固有粘度=0.65)
 *7 メタクリル酸メチル-アクリル酸tert-ブチル-メタクリル酸tert-ブチル共重合体 (重量比=90/5/5、固有粘度=1.05)
 *8 メタクリル酸メチル-アクリル酸tert-ブチル共重合体 (重量比=95/5、固有粘度=0.55)
 *9 メタクリル酸メチル-メタクリル酸シクロヘキシル共重合体 (重量比=90/10、固有粘度=0.50)

6)

*10 実施例1で使用のもの

実施例24~28

表3に示すようなメタクリル樹脂、アミン及び溶媒を用いて実施例1と同様な方法で種々のメタクリルイミド樹脂を製造した。

*【0052】反応槽内圧は40~80kg/cm² ゲージ圧とし、溶媒の精製は実施例1と同様にした。表3に反応条件と得られた樹脂の特性の評価結果を示す。

【0053】

【表3】

*

実施例番号	メタクリル樹脂	メタクリル酸メチル二量体量(ppm)	混合溶媒重量比	樹脂溶液濃度(%)	供給速度(kg/hr)	種類	供給速度(m ³ /hr)	イミド化剤		透明性(全光線透過率)	加熱黄色度(YIs)	成形板黄色度(YIp)	熱変形温度(℃)	イミド化率(%)
								脂分表示	アミン					
24	MMA重合体	*11	3.0	キレジ/ミクタール(80/20)	5.0	メチルアミン	5.0	9.1	0.6	○	0.9	153	63	
25	"	3.0	トメソ/イクタール(90/10)	"	2.0	"	"	"	"	9.1	0.5	○	0.8	155
26	"	3.0	キレジ/イクタール(80/20)	"	"	"	"	"	"	9.0	0.6	○	0.9	156
27	"	3.0	キレジ/イクタール/ノル(80/20)	"	"	"	"	"	"	9.1	0.5	○	0.8	156
28	"	3.0	トメソ/イクタール(70/30)	"	"	"	"	"	"	9.0	0.5	○	0.8	156

*11 実施例1で使用のもの

比較例1~6

メタクリル樹脂中のメタクリル酸メチル二量体の含有量及び溶媒が表4に記載のとおりである他は、実施例1と同じ方法を繰り返した。得られたメタクリルイミド樹脂

50 【0054】

の特性値の測定結果を表4に示した。メタクリル酸メチル二量体が多い場合及び単一溶媒を使用した場合は、加熱による樹脂の着色の度合が著しかった。

【表4】

比数例 番号	メタクリル樹脂 ル二量体 量, ppm	混合溶媒 重量比	樹脂溶液 濃度 (%)	供給速度 (kg/hr)	イミド化剤 種類 供給速度 (ml/hr)	透明性 (全光線 透過率) (%)	加熱黄色度 YIs		成形板 黄色度 YIp	イミド化 率 (%)
							目視 評価	熱変形 温度 (°C)		
1	MMA重合体 *12	2500	トリノン/メタノール (90/10)	3.0	樹脂分表示 2.7	メチル アミン	20	8.8	10.0	×
2	MMA重合体 *12	1030	〃	〃	〃	〃	〃	8.9	3.4	△
3	MMA重合体 *13	1500	〃	5.0	2.0	〃	0.15	8.9	5.0	×
4	MMA重合体 *13	1500	〃	〃	〃	〃	1.0	8.8	5.1	×
5	MMA重合体 *13	1500	〃	〃	〃	〃	5.0	8.9	5.2	×
6	MMA重合体 *13	1500	〃	〃	〃	〃	10	8.8	5.3	×

*12 メタクリル酸メチル重合体 (固有粘度 0.56dl/gr)

*13 メタクリル酸メチル重合体 (固有粘度 0.51dl/gr)

【0055】

【発明の効果】本発明の製法によれば、イミド化反応を容易に制御でき、かつ品質の優れたメタクリルイミド樹脂を工業的に有利に製造できる。また得られたメタクリルイミド樹脂は透明性、耐熱性及び耐加熱帶色性に優れるため、そのような特性が要求される分野、例えばC.R.T用フィルター、テレビ用フィルター、蛍光管フィルター、液晶フィルター、メーター類、またはディジタル表

示用板等のディスプレイ関係、照明光学関係、自動車等のヘッドライトカバー、電気部品、光学繊維芯材等の広範囲に使用でき、工業的価値の極めて高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のメタクリルイミド樹脂の製法に用いる反応装置の概略説明図である。

【図2】メタクリル樹脂を製造する装置の概略説明図である。

21

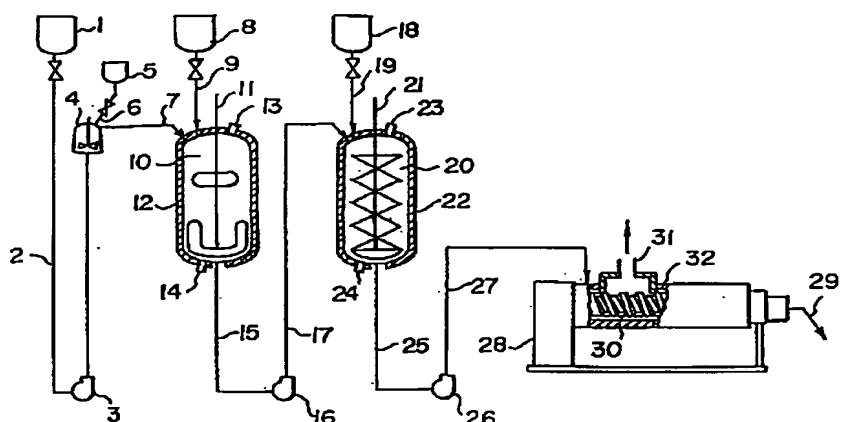
【符号の説明】

1 溶媒貯槽
8 ベレット貯槽
10 樹脂溶解槽
18 イミド化剤貯槽
20 イミド化反応槽

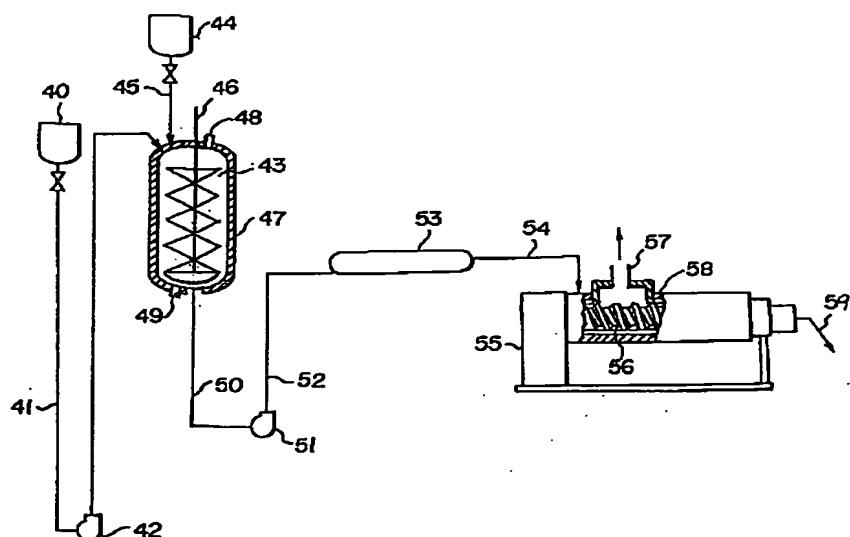
* 28 挥発性物質分離機
40 メタクリル酸メチル単量体貯槽
43 メタクリル酸メチル重合反応槽
44 添加剤貯槽
53 シラップ加熱機
* 55 挥発性物質分離機

22

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 西田 耕二

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社内

(72)発明者 森本 勝

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社内